

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235456

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/04
C25F 3/04

(21)Application number : 06-332412

(71)Applicant : NIPPON CHIKUDENKI KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.12.1994

(72)Inventor : YONEYAMA YOSHIO

(30)Priority

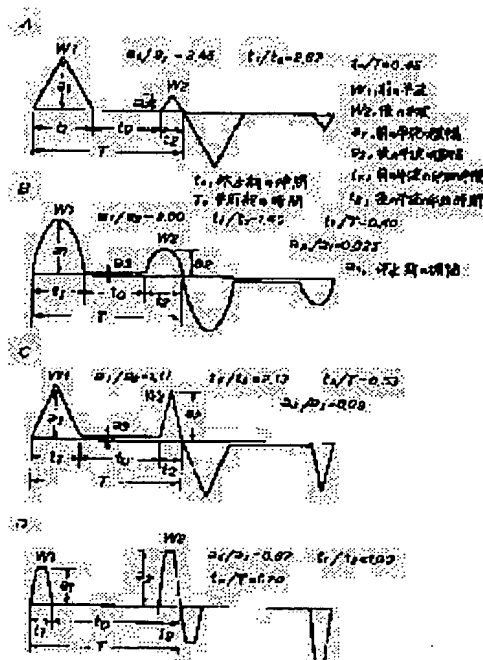
Priority number : 05348929 Priority date : 28.12.1993 Priority country : JP

(54) ETCHING METHOD OF ALUMINUM FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the etching efficiency by providing two half waves where at least one or all of the waveform, amplitude and applying time is identical or different and setting a pause interval for applying a positive or negative microcurrent having an amplitude equal to zero or within a specific ratio to the maximum amplitude between respective half waves.

CONSTITUTION: Two half waves, where at least one or all of the waveform, amplitude and applying time is identical or different, are provided within the positive or negative half period of AC current. A pause interval for applying a microcurrent having amplitude equal to zero or within 1/15 of maximum amplitude to the positive or negative side is set between respective half waves. Consequently, the etching efficiency can be enhanced and useless corrosion can be reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2802730

[Date of registration]

17.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235456

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 G 9/04

C 2 5 F 3/04

識別記号

3 0 4

庁内整理番号

D

E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-332412

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(31) 優先権主張番号 特願平5-348929

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390033385

日本蓄電器工業株式会社

東京都福生市武蔵野台1丁目23番地1

(72) 発明者 米山 善夫

東京都福生市武蔵野台1-23-1 日本蓄

電器工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大内 俊治

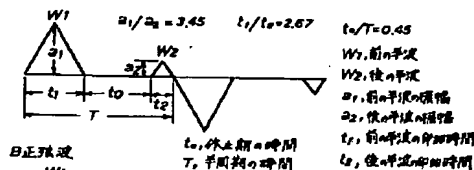
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法

(57) 【要約】

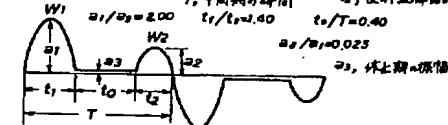
【目的】 腐食減量あたりの静電容量をさらに高めることにある。

【構成】 アルミニウム箔に塩素イオンを含有する電解液中で交流電流を印加してエッチングを行う際に、交流電流が正側および負側半周期T中に波形、振幅a、印加時間tが異なる半波を2つ含み、かつ振幅が0でないし、正側または負側に微小電流が最大振幅の1/15以内で印加される休止期t₀を各々の半波の間で設ける。

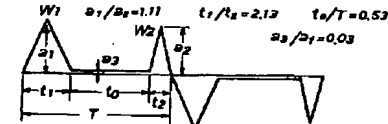
A 三角波



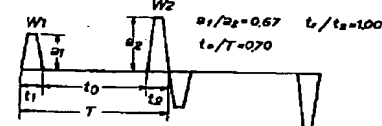
B 正弦波



C 三角波



D 台形波



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム箔に塩素イオンを含有する電解液中で交流電流を印加してエッチングする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法において、前記交流電流が正側および負側半周期中に、波形、振幅、印加時間のいずれか1つまたはその全てが同じかまたは異なる半波を2つ含み、かつ振幅が0でないし、正側または負側に微小電流が最大振幅の $1/15$ 以内で印加される休止期を各々の半波の間に設けたことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法。

【請求項2】 交流電流の半周期中の2つの半波が正弦波、三角波、台形波、方形波、およびひずみ波のいずれかであり、前の半波の振幅と後の半波の振幅との比が（前の半波の振幅）／（後の半波の振幅）で0.4から4.0の範囲である請求項1記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法。

【請求項3】 交流電流の半周期において前の半波の印加時間と後の半波の印加時間の比が（前の半波の印加時間）／（後の半波の印加時間）で0.5から3.0の範囲である請求項1または2記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法。

【請求項4】 交流電流の半周期において、振幅が0でないし、正側または負側に微小電流が最大振幅の $1/15$ 以内で印加される休止期を2つの半波の間に、（休止期の時間）／（半周期の時間）で0.18から0.85まで設けた請求項1、2または3記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法。

【請求項5】 電解液は塩素イオンを主成分として含み、これにりん酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、しゅう酸イオンなどを単独もしくは組み合わせて含む水溶液であり、温度が5℃から50℃の範囲であるこれら電解液中で周波数が1.0Hzから30Hzの範囲にて電流密度が25mA/cm²から450mA/cm²の範囲である交流電流をアルミニウム箔に印加することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、電解コンデンサに使用するアルミニウム箔のエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造には、その有効表面積を拡大する目的で、電解エッチング処理が行われている。この電解エッチングに使用される電源電流には、直流と交流とがあるが、陰極箔や低圧用陽極箔をエッチングする場合には微細な腐食ビット形状の得られる交流電流が広く利用されている。電解コンデンサの小形化を実現するためにはエッチング箔の有効拡面倍率を高める必要があり、エッチング液組成

の工夫、改善が行われる一方で、使用する交流電源の周波数や、正弦波、方形波、三角波、台形波、ひずみ波等の波形に関する発明が行われている。また、印加する交流電流の正側半周期と負側半周期の電流密度や印加時間を変えてエッチングする方法やエッチングを前段と後段とに分けて、前段にて直流電流によるエッチングを行い、後段にて交流電流によりエッチングを行う方法も開発されているが、前者の場合は、正側・負側の電流波形が非対称になるため、交流エッチング法の利点である2つの電極間にアルミニウム箔を配して電流を印加する間接電気導入法が行えず、アルミニウム箔から直接電気導入を行わねばならないし、また後者の場合には、エッチング設備を2つに分けねばならないという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】交流電流によるエッチング方法の工夫・改善により、有効拡面倍率が向上し、高容量エッチド箔の製造が可能となってきたが、その半面、引張り強度や曲折げ強度で代表されるエッチド箔の機械的強度が低下し、化成して使用する場合もろくなって切断しやすく、そのためコンデンサ素子巻きを行う時に大きな問題となっている。しかし、従来にも増してコンデンサ小型化の必要性が高まっており、さらにエッチド箔の高容量化を計る必要がある。エッチド箔の機械的強度を保持しつつ、有効拡面倍率を高めることは、特性上相反する関係にあるものを同時に解決することであり、極めて困難なことである。この問題の解決方法のひとつは腐食減量あたりの静電容量（以下、エッチング効率と呼ぶ）を、さらに高めることである。すなわち、同一静電容量のエッチド箔でも、エッチング効率の高い箔の場合には、腐食減量が少なく、エッチングされていない芯部が多く残るので機械的強度の強い箔となる。また腐食減量が同じで、機械的強度が同等でも、エッチング効率の高いエッチド箔は静電容量の高い箔となる。そこで本発明は前記した困難な問題を解決するためエッチング効率の高いエッチング方法を開発することを目的としたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、上記した目的を達成するために本願発明者は、交流電流によるエッチングの正側半周期中で起こるビットの開始、伸長、拡大といったビット形成機構に着目し、これらビットの成長の各段階が正側半周期中の別々の時間域で起こるものと考え研究を重ねた結果、図1のように半周期中に振幅の同じ、または異なる2つの半波を含み、かつ2つの半波の間に振幅が0でないし正側または負側に微小電流が最大振幅の $1/15$ 以内で印加される休止期を〔休止期の時間（以下、 t 。）〕／〔半周期の時間（以下、 T ）〕で0.18から0.85の範囲で設けた交流電流でエッチングした場合、従来の単一波形でエッチングした場合に比べて、エッチング効率が高くなることを見出した。

即ち〔前の半波の振幅（以下、 a_1 ）〕／〔後の半波の振幅（以下、 a_2 ）〕が0.4から4.0の範囲にある交流電流でエッチングすると、陰極箔および5V化成から140V化成の範囲に適した微細なビットが高密度に形成され、しかもビット形成にとって無駄な腐食が少なくなり、エッチング効率の高い箔の製造が可能となることを見出した。 a_1/a_2 が4.0を超えて大きくなると低い電圧の化成に適した細かいビットが形成されるがエッチング効率が減少する。また、 a_1/a_2 が0.4未満の場合は高い電圧の化成に適した太いビットが形成されるが、この場合もエッチング効率は少し低下する。これらのことから、前の半波（ W_1 ）でビットの開始伸長が高密度に起こり、後の半波（ W_2 ）により前の半波（ W_1 ）で発生したビットが大きくなると考えれば、その効果がよく理解される。

【0005】次に2つの半波の間の休止期が t_o/T で0.18から0.85の範囲を超えるとエッチング効率が低下する。適度の休止期を設けるとエッチング効率が向上することから、この休止期中にエッチド箔表面やすでに形成されているビット内壁および前の半波（ W_1 ）により形成されたビット内壁に皮膜が形成され、後の半波（ W_2 ）によるビットの拡大時において箔表面やビット内壁の弱点部が補修され、効率の良いビットの拡大を可能にするものと理解される。また、この休止期中に印加される電流は、0であることが好ましく、正側および負側いづれでも最大振幅の1/15を超えて電流を印加するとエッチング効率が低下することからも休止期を設けた効果が理解される。次に、前の半波の印加時間（以下、 t_1 ）と後の半波の印加時間（以下、 t_2 ）の比が、 t_1/t_2 で0.5未満の時、または3.0を超えて大きくなるとエッチング効率は低下する。これは前の半波（ W_1 ）によるビットの開始伸長と後の半波（ W_2 ）によるビットの拡大が効果的に起こるためには、各々の半波の印加時間の比に最適値があると理解される。なお本願発明において、電解液温度が5℃未満または50℃を超える場合、周波数が1.0Hz未満または30Hzを超えた場合、および電流密度が25mA/cm²未満または450mA/cm²を超えた場合には、腐食減量の増加にともなう静電容量の増大が低下し、エッチング効率が低下するため本願発明の効果は見られなくなる。

【0006】

【実施例】以下、本願発明を実施例と比較例により具体的に説明する。

実施例1

純度99.86%、厚さ50μmのアルミニウム箔の軟質材を用い、塩酸を4.5wt%、リン酸を0.9wt%、塩化アルミニウムを2.0wt%を含む電解液中で45℃にてエッチングした。交流電流として図1. Aの波形を使用し、 $a_1/a_2 = 3.45$ 、 $t_1/t_2 =$

2.67、 $t_o/T = 0.45$ 、周波数を15.0Hzとし、電流密度を280mA/cm²とした。次いで純水で洗浄した後、アジピン酸アンモニウム水溶液中にて3Vの通常おこなわれている化成を行い、静電容量を測定した。

比較例1

実施例1と同じアルミニウム箔および電解液を使用し、45℃にて交流電流として周波数33.0Hzの三角波にて電流密度280mA/cm²でエッチングし、実施例1と同様の化成を行い静電容量を測定した。図2は、縦軸に3V化成静電容量（μF/cm²）を横軸に腐食減量（g/m²）をとり、実施例1と比較例1とで得られるエッチド箔の3V化成静電容量におけるエッチング効率を示すグラフである。この図2を参照して、エッチング効率を同一腐食減量で比較すると、実施例1の静電容量は比較例1より高く、例えば腐食減量30g/m²で比較すると、比較例1の98μF/cm²に対し、実施例1では113μF/cm²であった。

【0007】実施例2

純度99.98%、厚さ100μmのアルミニウム箔の軟質材を用い、塩酸を4.0wt%、リン酸を1.5wt%、硝酸を0.6wt%、塩化アルミニウムを4.2wt%含む電解液中で18℃にてエッチングした。交流電流として、図1. Bの波形を使用し、 $a_1/a_2 = 2.0$ 、 $a_3/a_1 = 0.025$ 、 $t_1/t_2 = 1.40$ 、 $t_o/T = 0.40$ 、周波数を5.0Hzとした。電流密度を140mA/cm²でエッチングし、純水で洗浄した後、アジピン酸アンモニウム水溶液中で20Vの通常おこなわれている化成を行った。

比較例2

実施例2と同じアルミニウム箔および電解液を使用し、18℃にて交流電流として周波数12.0Hzの正弦波にて、電流密度140mA/cm²でエッチングし、実施例2と同様の化成を行った。図3は、実施例2と比較例2とで得られるエッチド箔の20V化成静電容量におけるエッチング効率を比較するグラフである。この図3を参照して、同一腐食減量で比較すると、実施例2の20V化成静電容量は比較例2の静電容量より高く、例えば腐食減量90g/m²で比較すると、比較例2の38μF/cm²に対して、実施例2は42μF/cm²であった。

【0008】実施例3

純度99.98%、厚さ70μmのアルミニウム箔の軟質材を用い、塩酸を4.5wt%、シュウ酸を0.9wt%、硝酸を0.5wt%、塩化アルミニウムを2.0wt%含む電解液中35℃にてエッチングした。交流電流として図1. Cの波形を使用し、 $a_1/a_2 = 1.1$ 、 $a_3/a_1 = 0.03$ 、 $t_1/t_2 = 2.13$ 、 $t_o/T = 0.53$ 、周波数を10.5Hzとした。電流密度276mA/cm²でエッチングし、純水で洗浄した

後、アジピン酸アンモニウム水溶液中で40Vの通常おこなわれている化成を行った。

比較例3

実施例3と同じアルミニウム箔および電解液を使用し、35℃にて交流電流として、周波数24.0Hzの単一な三角波にて、電流密度276mA/cm²でエッチングし、実施例3と同様の化成を行った。図4は実施例3と比較例3とで得られるエッチド箔の40V化成静電容量におけるエッチング効率を比較するグラフである。図4を参照して、同一腐食量で比較すると、実施例3の40V化成静電容量は比較例3の静電容量より高く、腐食減量50g/m²において、実施例3の静電容量は10.3μF/cm²と比較例3の9.0μF/cm²より高かった。

【0009】実施例4

純度99.98%、厚さ80μmのアルミニウム箔の軟質材を用い、塩酸を9.0wt%、シュウ酸を0.4wt%、硫酸を0.08wt%、塩化アルミニウムを2.0wt%含む電解液中で25℃にてエッチングした。交流電流として図1.Dの波形を使用し、 $a_1/a_2 = 0.67$ 、 $t_1/t_2 = 1.0$ 、 $t_0/T = 0.7$ 、周波数を7.0Hzとした。電流密度を270mA/cm²でエッチングし、純水で洗浄した後、アジピン酸アンモニウム水溶液中で80Vの通常おこなわれている化成を行った。

比較例4

実施例4と同じアルミニウム箔および電解液を使用し、25℃にて交流電流として周波数10.5Hzの単一な台形波にて、電流密度132mA/cm²でエッチングし、実施例4と同様の化成を行った。図5は、実施例4と比較例4とで得られるエッチド箔の80V化成静電容量におけるエッチング効率を比較するグラフである。図5を参照して、同一腐食減量で比較すると、実施例4の80V化成静電容量は比較例4の静電容量より高く、腐食減量70g/m²において、実施例4の静電容量は5.7μF/cm²と比較例4の5.0μF/cm²より14%高かった。

【0010】前記、実施例1, 2, 3, 4および比較例

1, 2, 3, 4でエッチングした箔の折曲げ強度および引張り強度を測定した。表1に示すように、この発明のエッチング方法によれば、腐食減量が同じで、機械的強度が同程度であっても静電容量の高い箔の製造が可能である。

【表1.】実施例1, 2, 3, 4に示した交流電流波形以外に方形波や、ひずみ波でも同じ効果が得られ、前の半波(W₁)と後の半波(W₂)が異なった波形の組み合わせでも同じ効果が得られた。

【0011】

【発明の効果】以上説明したように、本願発明によれば、半周期中に2つの半波を含み2つの半波間に振幅が0ないし正側または負側に微小電流が最大振幅の1/15以内で印加される休止期を設けた交流電流をエッチング電源として用いることによりエッチング効率の高い箔の製造が可能となり、機械的強度を低下させることなく有効扯面倍率を高めることができる。また半周期中に2つの半波を設け、交流電流の1サイクルのビット形成過程を前段と後段とに分けてエッチング効率の向上を計っているため、エッチング設備を2つに分ける必要がなく、生産設備の合理化にも適している。本発明により製造された箔は、陰極箔および低圧用陽極箔として電解コンデンサの小型化に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1A】実施例1における交流電流波形を示す図

【図1B】実施例2における交流電流波形を示す図

【図1C】実施例3における交流電流波形を示す図

【図1D】実施例4における交流電流波形を示す図

【図2】実施例1と比較例1とで得られる箔の3V化成静電容量におけるエッチング効率の比較

【図3】実施例2と比較例2とで得られる箔の20V化成静電容量におけるエッチング効率の比較

【図4】実施例3と比較例3とで得られる箔の40V化成静電容量におけるエッチング効率の比較

【図5】実施例4と比較例4とで得られる箔の80V化成静電容量におけるエッチング効率の比較

【表1】

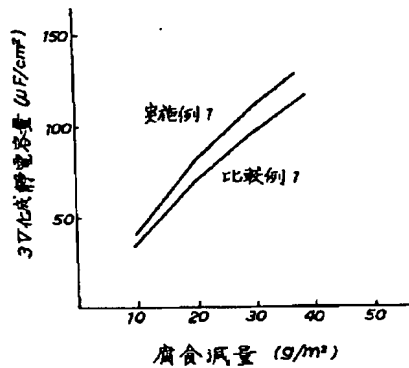
10

20

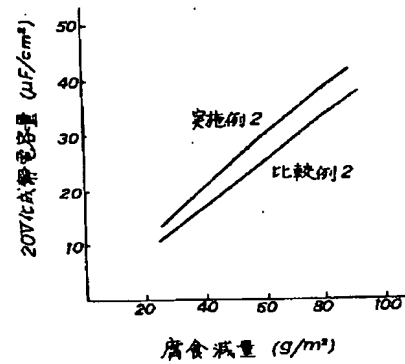
30

	腐食減量 (g/cm^2)	静電容量 ($\mu F/cm^2$)				機械的強度	
		3V	20V	40V	80V	折曲強度 (kg/cm)	引張り強度 (kg/cm)
実施例1	30	113				135	2.18
比較例1	30	98				140	2.20
実施例2	90		42			130	2.98
比較例2	90		38			128	2.95
実施例3	50			10.3		140	2.93
比較例3	50			9.0		142	2.95
実施例4	70				5.7	115	2.40
比較例4	70				5.0	122	2.28

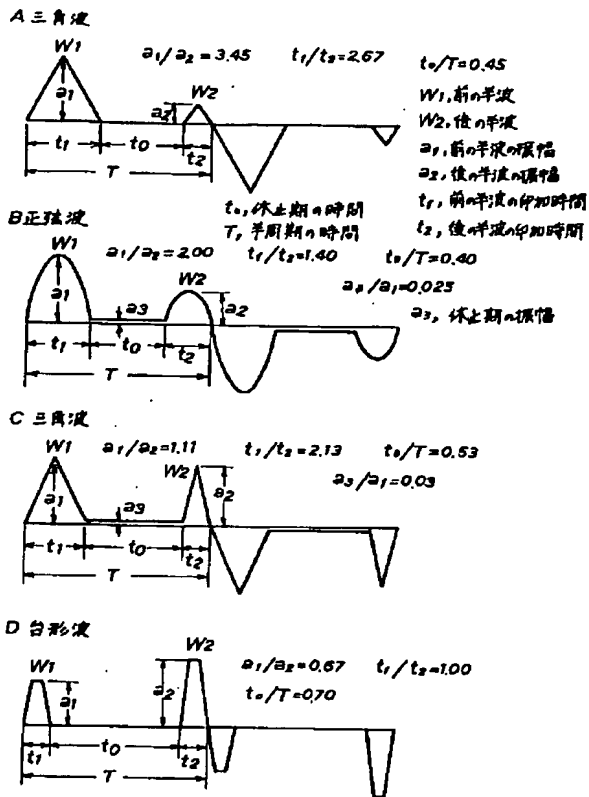
【図2】



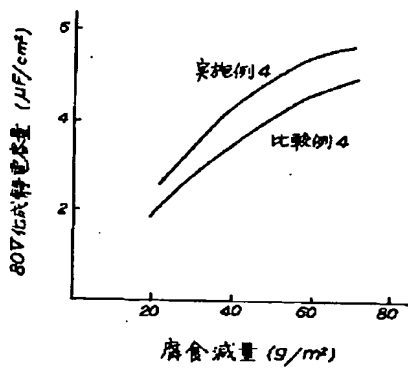
【図3】



【圖1】



【圖5】



【圖4】

